

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-141187

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)6月17日

C 30 B 11/00  
29/24  
30/04

Z 8618-4G  
7158-4G  
7158-4G

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 単結晶育成方法

⑰ 特 願 平1-280570

⑱ 出 願 平1(1989)10月27日

⑲ 発 明 者 米 田 祐 仁 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社  
磁性材料研究所内

⑲ 発 明 者 柴 田 栄 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社  
磁性材料研究所内

⑲ 発 明 者 岩 野 栄 一 郎 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社  
武生工場内

⑲ 発 明 者 中 村 英 二 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社  
武生工場内

⑳ 出 願 人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山本 亮一 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

単結晶育成方法

2. 特許請求の範囲

金属ルツボを用いて酸化物の単結晶を育成するに際し、金属ルツボ直筒部周囲に磁界用コイルを設けて直流電流を流し、酸化物の熔融物に磁界を与えながら単結晶を育成することを特徴とする単結晶育成方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

Mn-Zn フェライト等の酸化物の単結晶を、白金ルツボ等の金属ルツボを用いて育成するブリッジマン法の改良に関するものである。

(従来技術)

従来、Mn-Zn フェライト等の酸化物の単結晶を育成する際には、これら高融点の材料と化学反応し難く且つ、これらの化合物よりも高融点の金属ルツボ中で熔融させ育成する方法が採られてきた。しかし、実際には金属ルツボの成分が、不純

物として熔融物中に溶出混入し、単結晶の品質を著しく低下させている場合が多い。即ち、不純物が混入することにより、結晶欠陥が発生したり、異相として析出するため、単結晶インゴットの切断、研削等の製品化の加工工程において異相として析出した金属が脱落したり、この脱落した金属微粒子が単結晶を傷付ける等の悪影響を及ぼし、そのため寸法精度や表面粗さ等がバラツキ、製品の品質や歩留りを悪くする欠点があった。

(発明が解決しようとする課題)

この問題に対し、従来、ルツボを含めた熔融物に磁界を付与して熔融物の対流を抑えると共に、不純物として混入したルツボ成分の拡散を抑えながら単結晶を育成することでルツボ成分の混入を防止する方法が採られてきた。

(特開昭58-41795、特開昭59-21593、平田 洋、金属p30, No.3'86 参照)。しかしこれらの方法は、熔融物の対流を抑えるために通常数百から数千エルステッドという強力な磁界を必要とするため、高価で且つ大がかりな電磁石を必要とするとい

う不利な問題があった。

本発明は、かかる欠点を改良し、金属ルツボ成分の結晶中への混入が少なく、結晶欠陥および異相析出の少ない極めて高品質な単結晶を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、かかる課題を解決するためにルツボ、熔融物の物性と磁界の及ぼす影響に着目し、随々検討した結果、本発明に到達したもので、その要旨は、

金属ルツボを用いて酸化物の単結晶を育成するに際し、金属ルツボ直胴部周囲に磁界用コイルを設けて直流電流を流し、酸化物の熔融物に磁界を与えながら単結晶を育成することを特徴とする単結晶育成方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

一般に、金属ルツボ成分と熔融物とは電気伝導率が異なり、そのため磁界の中では金属ルツボ成分は熔融物とは別の大きさの力を受けることになる。本発明は、この現象を利用したもので、溶融

物を含む金属ルツボに磁界を与えることにより、金属ルツボ成分の熔融物中への拡散を防止しようとするもので、前述した従来の考え方、即ち、熔融物の対流を抑えるための数百から数千エルステッドもの大きな磁界は必要とせず、数十エルステッドの磁界であっても、金属ルツボ成分の拡散を防ぐには十分な効果が得られることを見出した。従って、従来言われていたような大がかりで高価な電磁石は不要で、本発明では金属ルツボの直胴部に金属ルツボと絶縁し乍らコイルを巻き、それに直流電流を流すことにより生じる数十エルステッドの磁界で、ルツボ成分の混入を制御できることを確認した。本方法では、金属ルツボに対して縦方向の磁界が発生する。磁界中を運動する電気伝導性を持つ物質に作用する電磁力は、その運動方向が磁界と直交する場合に最大となる。即ち、その方向とは金属ルツボから溶出してきたルツボ成分がルツボの中心部に向かうとする際に、それを妨げようとする方向に電磁力が最も大きく作用することになる。本方法では数十エルステッド

程度の磁界しか発生しないが、金属ルツボ成分の拡散を抑えるという点では充分である。

本発明を図面によって従来方法と比較して説明すると、第3図は、従来方法で金属ルツボ1内に単結晶原料酸化物を仕込み、熔融炉5の電熱ヒーター6に通電して昇温、熔融して熔融物9とする。次いで、金属ルツボをルツボ昇降装置10により炉内を徐々に降下させて、金属ルツボの逆円錐部から徐冷し単結晶の育成を始め、温度制御を続けて熔融物液面まで完全に単結晶化する。これに対して、本発明は、第1図に示したように、金属ルツボ1に磁界用コイル4を絶縁物を介して巻き付け、リード線2、3により直流電源8に接続し、直流電流を流しつつ単結晶の育成を行なうことにより金属ルツボ成分の熔融物中への溶出、析出を防止しようとするものである。

本発明の適用範囲は、単結晶材料としては、Mn-Zn フェライト、GGG等が挙げられる。金属ルツボ材料としてはPt、Pt-Ru、Ru、Ir等が例示される。

以下、本発明の具体的実施態様を実施例と比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例、比較例)

白金ルツボ(純度100%)の直胴部に2mmφの白金線をセラミックス(アルミナ)で絶縁しつつ40回巻きつけて磁界用コイルとした。このルツボにMn-Zn フェライト(MnO<sub>2</sub>25wt%, ZnO25wt%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>50wt%)の粉末を3,600 gr充填し、熔融炉に入れて昇温し、1700℃で熔融した。次いで、この熔融物に対して、磁界コイルに直流10Aを流してルツボ中心で23.50エルステッドの磁界を与えながらルツボを徐々に降下させ、単結晶の育成を行った。この単結晶を成長方向に対し垂直に切断し、プロジェクターにより切断面5ヶ所に観測される白金混入析出量を粒子の数として測定した。その結果の平均値を第1表に、単結晶断面の白金析出状態を模式図で第2(2-1)図に示した。別に、磁界を与えない以外は実施例と同一条件でMn-Zn フェライト単結晶を育成し、白金混入析出量を

測定し、第1表に示し、析出状態を第2(2-2)図に表わした。

第1表

実施例	20個/cm <sup>2</sup>
比較例	50個/cm <sup>2</sup>

第1表に示すように、に磁界を与えながら育成した実施例の方が白金混入析出量が少なくなっていることがわかる。また、第2図の単結晶の成長方向に対して垂直の方向に切断した断面図に示したように、実施例(2-1)図の方はルツボ側3~5mm付近に集中して白金粒子析出が見られ、磁界により白金粒子のルツボ中心への拡散が妨げられたことが解る。

(発明の効果)

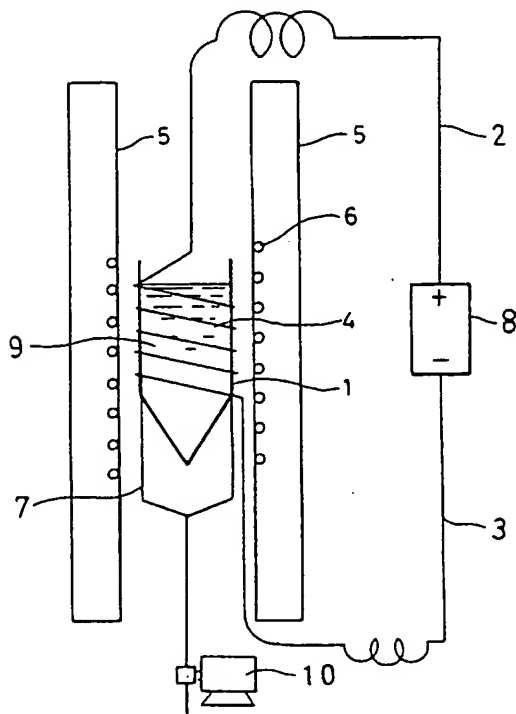
本発明は、金属ルツボを用いて酸化物の単結晶を育成するに際し、金属ルツボ直胴部周囲に磁界用コイルを設けて直流電流を流し、酸化物の熔融物に磁界を与えながら単結晶を育成することを特

徴とする単結晶育成方法であって、従来法ではルツボ成分が熔融物中に溶出、析出して単結晶の品位を低下させていたが、本発明によればこれを防止して、結晶欠陥の極めて少ない高品位の単結晶を、高価で大型の電磁石を設置することなく製造可能で、産業上極めて利用価値の高いものである。

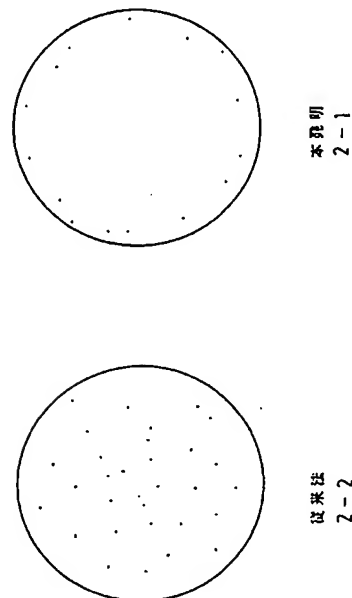
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施態様の一例を示す説明図、第3図は、従来法の説明図である。第2図は、本発明(2-1)、従来法(2-2)で製造した単結晶の横断面図で単結晶中に析出したルツボ成分の分布を表わす模式図である。図中主要符号は次の通りである。

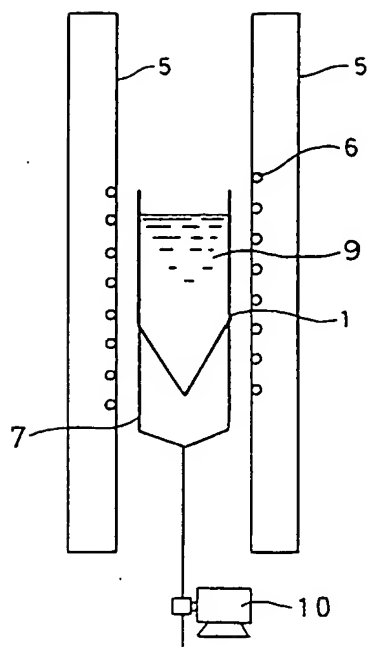
- 1・・・金属ルツボ
- 2・・・コイルリード線(+)
- 3・・・コイルリード線(-)
- 4・・・磁界コイル
- 5・・・熔融炉
- 6・・・電熱ヒーター
- 7・・・ルツボ支持台
- 8・・・直流電源
- 9・・・熔融物
- 10・・・ルツボ昇降装置



第1図



第2図



第 3 図

PAT-NO: JP403141187A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03141187 A  
TITLE: GROWING METHOD OF SINGLE CRYSTAL  
PUBN-DATE: June 17, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YONEDA, SUKEHITO

SHIBATA, SAKAE

IWANO, EIICHIRO

NAKAMURA, EIJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SHIN ETSU CHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01280570

APPL-DATE: October 27, 1989

INT-CL (IPC): C30B011/00, C30B029/24 , C30B030/04

US-CL-CURRENT: 117/29

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain single crystal having a slight crystal defect and deposit of different phase with a simple magnetic field-imparting device by flowing direct electric current in a coil for magnetic field around metallic crucible in growing oxide single crystal with Bridgman method with imparting magnetic field to melt including the metallic crucible.

CONSTITUTION: Raw material oxide is charged in a metallic crucible 1 and electricity of electric heater 6 in a melting furnace 5 is turned on, then the raw material is melted by heating to obtain a melt 9. Next, the

metallic  
crucible 1 is gradually lowered in the furnace with the elevator  
device 10 to  
grow single crystal. In said method, a coil 4 for magnetic field is  
wound on  
the metallic crucible 1 through insulator and connected to direct  
current  
electric source 8 with lead wires 2 and 3, then single crystal is  
grown with  
flowing direct electric current. By this method, elution of deposit  
of the  
metallic crucible component into melt 9 is prevented without  
requiring  
expensive electromagnet of a large scale to afford single crystal  
having  
extremely slight migration of crucible component without crystal  
defect.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

PAT-NO: JP403141187A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03141187 A  
TITLE: GROWING METHOD OF SINGLE CRYSTAL  
PUBN-DATE: June 17, 1991

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

YONEDA, SUKEHITO

SHIBATA, SAKAE

IWANO, EIICHIRO

NAKAMURA, EIJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

SHIN ETSU CHEM CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP01280570

APPL-DATE: October 27, 1989

INT-CL (IPC): C30B011/00, C30B029/24 , C30B030/04

US-CL-CURRENT: 117/29

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain single crystal having a slight crystal defect and deposit of different phase with a simple magnetic field-imparting device by flowing direct electric current in a coil for magnetic field around metallic crucible in growing oxide single crystal with Bridgman method with imparting magnetic field to melt including the metallic crucible.

CONSTITUTION: Raw material oxide is charged in a metallic crucible 1 and electricity of electric heater 6 in a melting furnace 5 is turned on, then the raw material is melted by heating to obtain a melt 9. Next, the

metallic  
crucible 1 is gradually lowered in the furnace with the elevator  
device 10 to  
grow single crystal. In said method, a coil 4 for magnetic field is  
wound on  
the metallic crucible 1 through insulator and connected to direct  
current  
electric source 8 with lead wires 2 and 3, then single crystal is  
grown with  
flowing direct electric current. By this method, elution of deposit  
of the  
metallic crucible component into melt 9 is prevented without  
requiring  
expensive electromagnet of a large scale to afford single crystal  
having  
extremely slight migration of crucible component without crystal  
defect.

COPYRIGHT: (C)1991, JPO&Japio